

Я.Б. ЯКИМЕЧКО, канд. техн. наук, **Л.Я. ПАРАЩУК**, аспірант,
Н.І. ПЕТРОВСЬКА, канд. техн. наук, НУ «Львівська політехніка»

ПРО МЕХАНІЗМ РОЗШИРЕННЯ НЕГАШЕНОГО ВАПНА

З використанням просвічуючої електронної мікроскопії досліджені процеси гідратації негашеного вапна. Встановлено, що в присутності сахарози на поверхні частинок вапна утворюються мікрокристалічні новоутворення портландиту. Розширення композицій з негашеним вапном відбувається за рахунок адсорбційної та хімічної пептизації, яка посилюється наявністю сахарози в системі.

With the use of scanning transmission electron microscope the processes of hydration of quicklime are investigated. It is set that in presence a saccharose on the surface of particles lime to form microcrystalline new formations of portlandit. Expansion of composition with a quicklime takes a place due to adsorption and chemical peptization, which increases the presence of saccharose in the system.

Вступ.

Труднощі використання негашеного вапна в практиці будівництва пов'язані зі значними деформаціями розширення, які супроводжують процес гасіння та викликають нерівномірність зміни об'єму в'язучих на його основі. Знання природи та механізму розширення дозволило б ціленаправлено регулювати властивості в'язучих на негашеному вапні та широко використовувати його в якості розширального агенту до спеціальних цементів.

Як відомо [1], для цементного каменю характерні значні деформації зсідання, які можуть досягати величин від 0,4 до 0,8 % при зростанні В/Ц від 0,3 до 0,6. Деформації зсідання викликають появу тріщин в бетоні, що зменшує міцність, водонепроникність та морозостійкість виробів. Щоб усунути негативний вплив явищ зсідання, використовують спеціальні розширні в'язучі композиції, або розширні добавки до звичайних цементів [2].

Розширні добавки умовно можна розділити на три групи: алюмінатно-сульфатні, алюмінатно-оксидні та оксидні.

Розширення цементів, що вміщують алюмінатно-сульфатні добавки, пов'язане з взаємодією алюмо- і сульфовмісних фаз з утворенням багатоводних гідратних новоутворень складу $4\text{CaO} \cdot (\text{Al,Fe})_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$. Густина їх найнижча ($1,77 \text{ г/см}^3$) серед всіх гідратних утворень, що поряд з голкоподібним габітусом кристалів, викликає значні розширення системи.

В складі добавок другої групи, крім компонентів, що вміщують алюмінати та сульфати кальцію, обов'язковим є присутність вільного кальцію оксиду. Розширення в таких системах проходить як за рахунок утворення багатководних сульфоалюмінатних фаз, так і за рахунок гідратації $\text{CaO}_в$.

В цементах з додатками третьої групи розширення відбувається за рахунок гідратації $\text{CaO}_в$ та $\text{MgO}_в$.

Перспективним додатком до розширних систем являється негашене вапно, як найбільш доступний матеріал.

Труднощі використання його пов'язані зі швидкою гідратацією у в'язучих композиціях ще до набору ними мінімальної міцності, необхідної для створення самонапруження.

Мета роботи.

Мета даної роботи – вивчити механізм розширення негашеного вапна та розробити шляхи його направленої регулювання для використання в розширних системах і в'язучих портландитового типу твердіння.

Результати досліджень.

Для досліджень використовувалось негашене вапно з вмістом $\text{CaO}_в + \text{MgO}_в = 98,5 \%$ та часом гасіння – 5 хв.

Регулювання швидкості гасіння та величини розширення здійснювалось з допомогою додатку сахарози.

Відомо [3], що сахароза являється ефективним сповільнювачем процесу гідратації CaO .

Фазовий склад та мікроструктура гідратних продуктів досліджувались з використанням рентгено-фазового аналізу, електронної просвічуючої та оптичної мікроскопії.

Самонапруження, що виникало в процесі твердіння в'язучих композицій вимірювалось з допомогою тензодатчиків, встановлених на спеціальній формі, яка обмежувала деформації розширення.

Процес розширення в'язучої системи пов'язаний в основному з двома факторами: дією кристалізаційного тиску новоутворень в період твердіння, коли вони нездатні розміститись в поровому просторі гідратованої системи.

В наступний період важливу роль відіграє осмотичний тиск, який виникає в дифузійному шарі колоїдних частинок за рахунок різниці концентрацій розчинених електролітів.

Важливим чинником, що спричиняє розширення, на нашу думку, має явище адсорбційної та хімічної пептизації вихідних зерен в'язучого при утворенні мікродисперсних частинок гідратів.

Гідратація тонкомеленого вапна в присутності сахарози досліджувалась з допомогою електронного просвічуючого мікроскопу JEM-100CX II.

Порошок негашеного вапна пресували у вигляді таблеток при тиску 30,0 МПа. Таблетки гідратувались в 2 %-ному розчині сахарози.

Після певного часу витримки таблетки висушувались у вакуумі, подрібнювались та поміщались в камеру електронного мікроскопу.

Дослідження проводились при світлопольному та темнопольному зображеннях.

На рис.1 зображено частинку негашеного вапна після 5 хв гідратації в розчині сахарози, по краях якої спостерігаються субмікрокристалічні новоутворення. Середній розмір мікрокристалів від 50 до 100 нм. Їх світіння свідчить про однакову орієнтацію в просторі. Кристалічний стан новоутворень підтверджує мікродифракційна картина, отримана з поверхні частинки. За її даними гідратні новоутворення – полікристали портландиту.

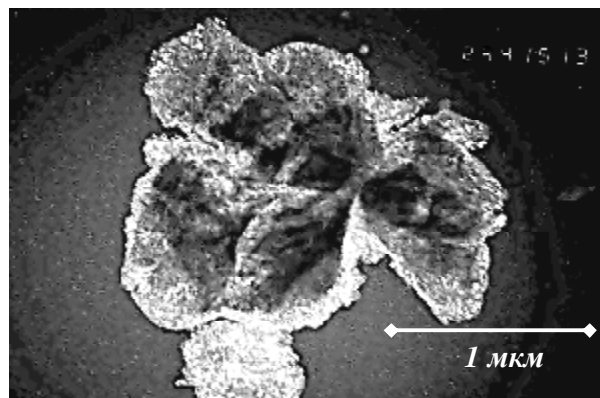


Рис. 1. Поверхня частинки вапна після 5 хв гідратації в розчині сахарози

При збільшенні часу гідратації до 15 хв спостерігається зростання розмірів кристалів портландиту та їх відщеплення від поверхні частинок (рис. 2). Збільшення товщини шару полікристалів портландиту спочатку формує дифузійний бар'єр, який потім руйнується за рахунок напружень росту і викликає утворення мікротріщин на поверхні частинок. В утворені мікротріщини проникає рідка фаза, яка активно взаємодіє з внутрішніми шарами вапна. Процес гасіння прискорюється, що підтверджується різким підвищенням температури системи.

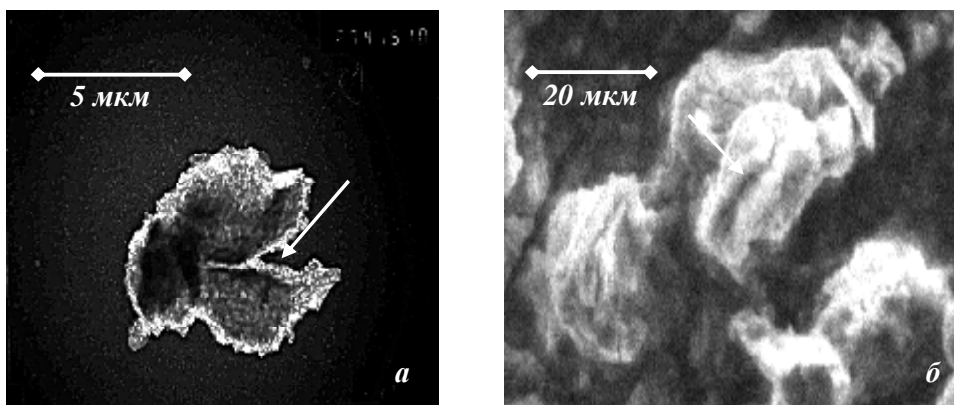


Рис. 2. Поверхня частинок CaO після 15 хв гідратації в розчині сахарози:
а – темнопольне зображення; б – зображення отримане в растровому мікроскопі

Повне перетворення кальцію оксиду в гідроксид проходить через 160 – 180 хв. Гідратоване вапно складається з кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$ розмірами від 50 до 250 нм, які об'єднуються в глобули діаметром 1 – 5 мкм.

Можна спостерігати утворення кристалів у вигляді гексагональних пластинок (рис. 3).

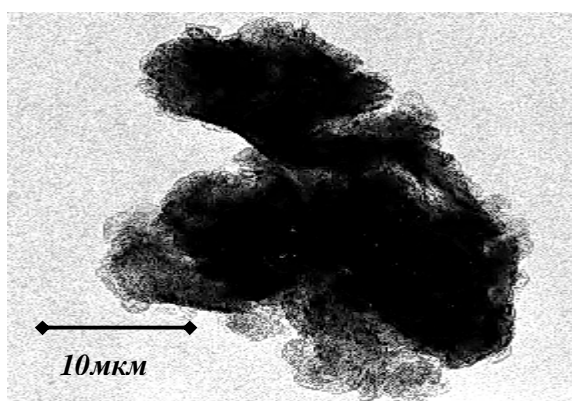


Рис. 3. Агреговані кристали портландиту після 120 хв гідратації в розчині сахарози

Таким чином, в розчині сахарози швидкість гідратації CaO значно сповільнюється, а в результаті реакції утворюється портландит у вигляді колоїдних частинок.

За рахунок яскраво вираженої гідрофільності CaO проходить пептизація поверхні, що супроводжується проникненням адсорбованих шарів води в поверхневі мікросщілини.

Причому, процес пептизації значно підсилюється утворенням адсорбційного шару гідрофільного додатку сахарози. Поряд з адсорбційною, відбу-

вається хімічна пептизація в результаті гідратації СаО на нових розкритих ділянках мікрощілин.

Оскільки наведені процеси проходять зі збільшенням об'єму кристалічних новоутворень, це призводить до руйнування зерен негашеного вапна та значного збільшення питомої поверхні. При цьому загальний об'єм системи зростає, а при його обмеженні виникають напруження розширення.

На основі вапна з додатками сахарози були розроблені самонапружувальні композиції, що використовувались для спеціальних робіт при ремонті газопроводів високого тиску [4].

На рис. 4 наведені результати визначення величини самонапруження композицій, що вміщували 30 % меленого негашеного вапна, 70 % портландцементу ПЦ І та різну кількість сахарози.

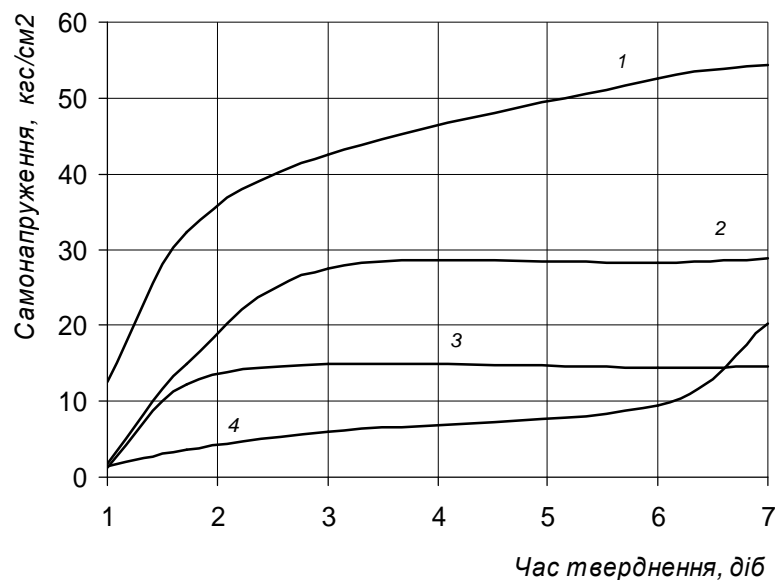


Рис. 4. Кінетика наростання величини самонапруження композицій з різним вмістом сахарози:

1 – 1,0 % сахарози; 2 – 0,5 % сахарози; 3 – без додатків; 4 – 2,5 % сахарози

Слід відмітити, що збільшення кількості сахарози в складі композицій від 0 до 1 % призводить до зростання величини самонапруження з 15 до 50 кг/см² після 72 год тверднення.

Однак, введення в систему сахарози більше 1 % значно розтягує в часі процес гасіння вапна, в результаті чого ріст напруження спостерігається тільки після 6 діб тверднення.

З використанням методу ДТА встановлено, що вміст сахарози до 1,0 %

практично не впливає на ступінь гідратації основних клінкерних мінералів C_3S та β - C_2S . Швидкість гідратації цих мінералів така ж, як і в композиції з негашеним вапном без додатку сахарози.

При збільшенні кількості сахарози до 2,5 % спостерігається різке сповільнення швидкості гідратації C_3S та β - C_2S . Це свідчить про те, що силікатні мінерали в меншій мірі піддаються адсорбційній пептизації розчином сахарози, ніж частинки негашеного вапна.

Висновки.

Сахароза проявляє ефект адсорбційної та хімічної пептизації при гідратації негашеного вапна, який супроводжується утворенням на поверхні частинок вапна кристалів портландиту з розмірами 50 – 250 нм.

Утворений портландит викликає появу мікротріщин та призводить до розширення системи.

Даний ефект підтверджується зростанням величини самонапруження в розширних композиціях при збільшенні концентрації сахарози в рідкій фазі.

Список літератури: 1. Красильников К.Г. Физико-химия собственных деформаций цементного камня / К.Г. Красильников, Л.В. Никитина, Н.Н. Скоблинская. – М.: Стройиздат, 1980. – 256 с. 2. Troli R. SELF-COMPACTING / CURING / COMPRESSING CONCRETE / [R. Troli, A. Borsoi, S. Collepardi and others]. // 6th International Congress, Global Construction, Ultimate Concrete Opportunities, Dundee, U.K. – 5-7 July, 2005. 3. Yamada Hideo. Hydration and carbonation behavior of air-slaked quicklime in a dilute saccharose solution / Yamada Hideo, Tsunematsu Shuji // Kyushu Kogyo Gijutsu Shikenjo Hokoku. – 1993. – № 50. – Р. 3117 – 3122. 4. Білобран Б.С. Оцінка напруженого стану трубопроводу, підсиленого бандажем на розширному бетоні / Б.С. Білобран, Б.С. Рильніков, Я.Б. Якимечко // Бетон і залізобетон в Україні. – 2005. – № 3. – С. 13 – 16.

Надійшла до редколегії 15.02.10